

Электродные процессы в низкотемпературном эвтектическом растворителе, содержащем растворенный хлорид хрома (III), и оценка электрокаталитической активности осажденных покрытий

В. С. Проценко*, Л. С. Боброва, Ф. И. Данилов

*Украинский государственный университет науки и технологий,
г. Днепр, 49010, Украина*

*e-mail: vprotsenko7@gmail.com

Поступила в редакцию 13.01.2025

После доработки 26.01.2025

Принята к публикации 28.01.2025

Рассмотрены закономерности электроосаждения покрытий из ионной жидкости на основе эвтектической смеси хлорида холина и этиленгликоля с растворенной солью Cr(III). Показано, что введение воды снижает вязкость раствора и приводит к снижению выхода по току. Осадки содержат Cr, C и O, их состав определяется электрокаталитическими свойствами поверхности хрома. Покрытия демонстрируют повышенную электрокаталитическую активность в реакции выделения водорода, а регулирование содержания воды позволяет управлять их составом, морфологией поверхности и электрокаталитическим поведением.

Ключевые слова: электроосаждение, хром, низкотемпературный эвтектический растворитель, кинетика, выход по току, электрокатализ, реакция выделения водорода

УДК 544.65:621.357

<https://doi.org/10.52577/eom.2025.61.1.042>

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых процессов электролитического осаждения хрома и его сплавов с использованием электролитов на основе соединений трехвалентного хрома является одной из наиболее актуальных задач современной инженерии поверхности. Актуальность этой проблемы определяется, в первую очередь, необходимостью создания замены традиционным технологиям хромирования, в которых применяются крайне токсичные и опасные соединения шестивалентного хрома, запрещенные для промышленного использования в ведущих мировых экономиках [1–5]. Известные на данный момент процессы хромирования на основе солей Cr(III) основаны преимущественно на «классических» водных электролитах [6–16], которые наряду с очевидными преимуществами имеют и целый ряд серьезных недостатков [17].

В связи с этим на протяжении последних десятилетий значительное внимание уделяется разработке процессов осаждения хрома и его сплавов из растворов солей Cr(III) в неводных растворителях. По-видимому, одним из наиболее перспективных направлений следует считать использование нового типа ионных жидкостей – так называемых низкотемпературных эвтектических растворителей (англ.: deep eutectic solvent, DES).

Низкотемпературные эвтектические растворители представляют собой разновидность ионных жидкостей, получаемых при смешивании в эвтектическом соотношении некоторых органических и неорганических компонентов [18]. В результате интенсивного межмолекулярного взаимодействия в таких смесях сильно снижается температура плавления. Основными достоинствами DES являются широкий интервал потенциалов электрохимической устойчивости (широкое «электрохимическое окно» растворителя), практически нулевое давление насыщенного пара, доступность, дешевизна и нетоксичность [18, 19]. Еще одним их преимуществом, выгодно отличающим данные системы от «классических» низкотемпературных ионных жидкостей, является толерантность к примесям и добавкам воды [20]. Более того, введение добавок воды в DES зачастую улучшает физико-химические свойства электролитов, используемых для осаждения металлов [21–23]. Благодаря этим обстоятельствам использование DES в различных электрохимических процессах и технологиях привлекает все большее внимание [24].

Одним из наиболее известных и распространенных в данное время DES является так называемый ethaline – эвтектическая смесь этиленгликоля и хлорида холина. В ряде предыдущих

публикаций были охарактеризованы кинетика и механизм осаждения хрома, закономерности электрокристаллизации и некоторые свойства покрытий, осажденных из электролита, содержащего хлорид хрома (III) в ethaline [25–29]. В частности, показано, что процесс осаждения хрома в ethaline протекает ступенчато (через стадию образования интермедиатов Cr(II)) [25, 26], электрокристаллизация на чужеродной подложке описывается механизмом трехмерной мгновенной нуклеации (three-dimensional (3D) instantaneous mechanism), а покрытия содержат в своем составе определенное количество оксидно-гидроксидных соединений хрома [25, 27]. В то же время практически не исследованными остаются важные для теории и практики хромирования вопросы о влиянии условий осаждения (среди прочего, в электролитах, содержащих добавку воды) на выход по току реакции осаждения хрома, особенности морфологии поверхности образующихся покрытий.

Важно отметить, что из электролитов на основе солей Cr(III), содержащих органические компоненты, как правило, осаждаются покрытия, имеющие определенное количество углерода [4, 14, 30–34]. Хотя металлический хром и хромовые покрытия, обладая не слишком низким перенапряжением водорода, традиционно не рассматриваются как потенциальные электродные материалы для катодного синтеза водорода, уже неоднократно было показано, что включение углерода в состав хромовых гальваноосадков приводит к ускорению реакции выделения H_2 [23, 30, 35, 36]. В этой связи следует упомянуть, что ранее была отмечена [37, 38] потенциальная перспективность использования карбидов хрома как электрокаталитических материалов для электролитического выделения водорода. Очевидно, что оценка электрокаталитических свойств покрытий, образующихся из электролитов на основе ethaline, имеет большое значение в контексте разработки новых высокоэффективных электрокатализаторов для реакции синтеза водорода, что уже давно является одним из ключевых направлений электрохимии, а в последние годы эта проблема приобрела первостепенное значение для современной науки в свете развития концепции водородной энергетики [39–41], в том числе и с использованием электрохимических систем на основе DES [42, 43].

Таким образом, цель данного исследования – установление основных закономерностей электродных процессов, протекающих при электроосаждении покрытий из электролита на основе DES, содержащего растворенную соль Cr(III), и оценка электрокаталитических свойств

образующихся осадков по отношению к реакции катодного выделения водорода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Растворитель ethaline готовили смешиванием этиленгликоля и хлорида холина в молярном соотношении 2:1 с последующим перемешиванием полученной смеси на магнитной мешалке при температуре 70 °С до образования прозрачной бесцветной однородной жидкости. Хромсодержащий электролит готовили растворением в ethaline определенной навески гексагидрата хлорида хрома (III) с последующим перемешиванием при 70 °С до образования однородной жидкости темно-зеленого цвета [21, 22, 44]. В ряде случаев в состав электролита вводили добавку воды в таком количестве, чтобы образовались системы следующего состава: $1ChCl:2EG:0,5CrCl_3:xH_2O$, где числа перед формулами указывают на соответствующие молярные соотношения компонентов (ChCl и EG означают хлорид холина и этиленгликоль соответственно), а величина x характеризует суммарное содержание воды в системе. В наших экспериментах x принимал значение 3, 5, 7,5, 10 и 12,5. Очевидно, что $x = 3$ отвечает системе без дополнительно введенной воды (то есть речь идет о системе, содержащей только кристаллизационную воду гексагидрата хлорида хрома (III)).

Для сравнения получали хромовые покрытия из электролита на основе шестивалентного хрома следующего состава: 2,5 М CrO_3 и 0,025 М H_2SO_4 . При этом осаждение проводили при катодной плотности тока 20 А/дм² и температуре 40 °С.

Вольтамперные исследования кинетики электродных процессов в полученных электролитах проводили с использованием потенциостата Potentiostat/Galvanostat/ZRAReference 3000 (Gamry, USA) на торцевой поверхности стеклоуглеродного цилиндра (\varnothing 5 мм), запрессованного в тефлоновую оболочку. Перед съемкой поляризационной кривой рабочий электрод полировали, промывали последовательно водным раствором HCl (1:1) и бидистиллированной водой, а затем высушивали в потоке воздуха. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую пластину. Серебряная проволока использовалась в качестве квази-электрода сравнения. Для компенсации омической составляющей применяли встроенный в потенциостат автоматический компенсатор. Стеклоянная трехэлектродная ячейка, в которой проводились вольтамперные измерения, термостатировалась ($40 \pm 0,1$ °С). Во всех случаях развертку потенциала начинали

от установившегося стационарного значения потенциала в катодном направлении, а затем изменяли направление развертки потенциала на анодное.

Электроосаждение покрытий проводили на поверхности золотой либо медной пластинки, помещенной в пластиковую кассету. Рабочая площадь поверхности электрода составляла 1 см². Поверхность рабочего электрода (подложки для осаждения покрытия) обезжиривалась обработкой водной суспензией MgO, протравливалась в растворе HCl (1:1), тщательно промывалась бидистиллированной водой и высушивалась. Электроосаждение проводили в гальваностатическом режиме с использованием стабилизированного источника тока Electronics в стеклянной термостатированной ячейке объемом 100 см³ по двухэлектродной схеме. Анодом служила пластинка из платинированного титана. Продолжительность электролиза подбирали таким образом, чтобы толщина осадка составляла примерно 10 мкм.

Выход по току рассчитывали для парциальной трехэлектронной реакции $\text{Cr(III)} + 3\text{e}^- = \text{Cr(0)}$ по закону Фарадея на основании данных о привесе катода и содержании хрома в полученном осадке. Так как в покрытии, кроме металлического хрома, содержатся также другие элементы, то для определения массы осадившегося хрома проводили химический анализ. Для этого покрытие, полученное на золотой подложке, количественно растворяли в соляной кислоте и проводили определение ионов хрома (III) по стандартной методике (фотометрия интенсивно окрашенных в растворе комплексов Cr(III) с этилендиаминтетрауксусной кислотой). Для контроля эти результаты сопоставляли с данными определения содержания хрома в осадке, полученными методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа. Расхождения в определении содержания хрома в осадке по итогам этих двух независимых методов не превышали 0,9 мас. %.

Плотность электролитов измеряли при помощи пикнометра объемом 5 мл, а вязкость – с помощью вискозиметра ВПЖ-1.

Для изучения особенностей морфологии поверхности, микроструктуры и электрокаталитической активности осаждали покрытия толщиной примерно 10 мкм. Необходимую толщину задавали варьированием продолжительности осаждения при заданной плотности тока, а массу покрытия контролировали гравиметрически.

Исследования морфологии поверхности покрытий проводили методом сканирующей

электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронного микроскопа Zeiss EVO 40XVP с встроенной приставкой Oxford INCA Energy 350 для проведения химического анализа методом рентгено-спектрального электронно-зондового микроанализа (EDX). Рентгенодифракционные исследования покрытий проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0 в монохроматизированном CuK_α излучении.

Электрокаталитическую активность покрытий в реакции электровыделения водорода в водном растворе 1 М NaOH изучали методом линейной вольтамперметрии с использованием вышеназванного потенциостата. Растворенный кислород удаляли из электролита продолжительным барботированием очищенного электролитического водорода. Для измерений использовали трехэлектродную стеклянную ячейку. При этом рабочим электродом было покрытие, осажденное по описанной выше методике на золотой подложке. Вспомогательным электродом служила платиновая сетка с площадью поверхности, многократно превышающей площадь поверхности рабочего электрода. В этой серии экспериментов использовали насыщенный хлор-серебряный электрод, находившийся при той же температуре, что и рабочий электрод. Все потенциалы пересчитаны в шкалу стандартного водородного электрода. Скорость развертки потенциала при оценке электрокаталитической активности методом линейной вольтамперметрии составляла 20 мВ/с. В серии предварительных экспериментов было показано, что варьирование скоростью сканирования потенциала в интервале от 10 до 200 мВ/с практически не сказывается на положении и виде поляризационной кривой выделения водорода в водном щелочном растворе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вольтамперное изучение Cr(III)-содержащих электролитов на основе DES

На рис. 1 приведены вольтамперограммы (ВАГ), характеризующие электрохимическое поведение растворителя ethaline, содержащего различное количество воды. Видно, что безводный ethaline характеризуется достаточно широким электрохимическим окном (от ~ -2 В в катодной области до ~ +1.3 В в анодной области по шкале Ag-квазиэлектрода сравнения). Соответствующие катодные и анодные токи, фиксируемые на ВАГ при превышении указанных значений потенциалов, обусловлены процессами электрохимического восстановления и окисления компонентов DES, природа которых еще мало

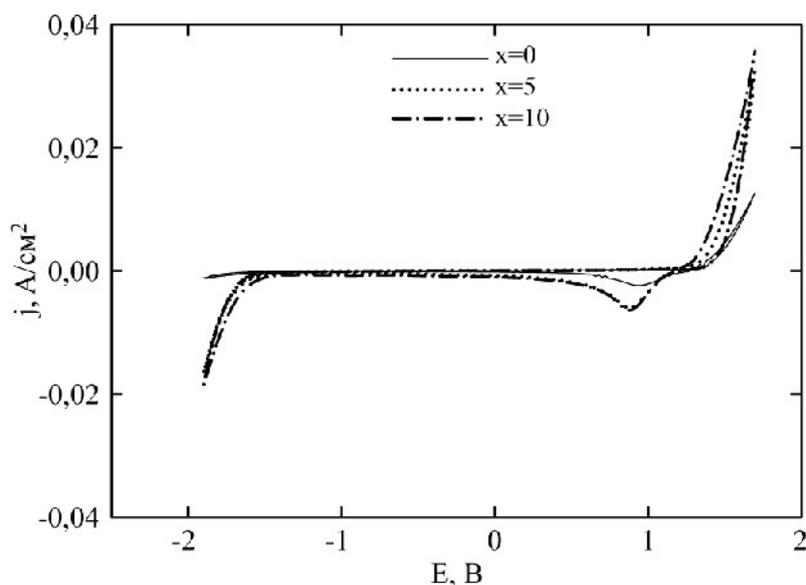


Рис. 1. Вольтамперограммы стеклоглеродного электрода в ethaline при различном содержании введенной воды. Скорость развертки потенциала 50 мВ/с, температура 40 °С.

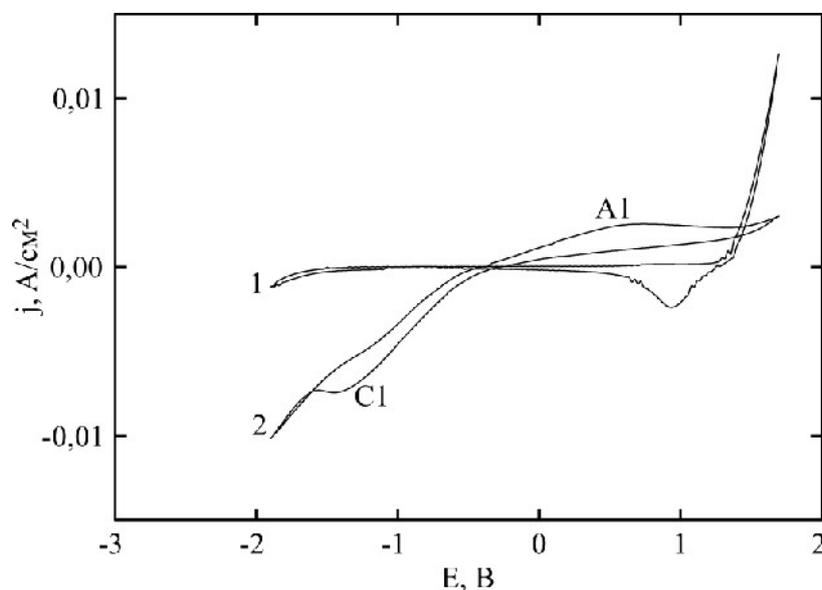


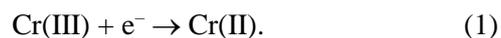
Рис. 2. Вольтамперограммы стеклоглеродного электрода в ethaline (1) и электролите (2), содержащем хлорид хрома без дополнительно введенной воды ($x = 3$), при скорости развертки потенциала 50 мВ/с. Температура 40 °С.

изучена [45]. Отметим, что волна катодного тока при ~ 1 В, обнаруживаемая на повторном катодном скане, обусловлена восстановлением продуктов окисления компонентов ethaline, образовавшихся на предшествующем анодном скане потенциала [45]. Как показано ниже, разряд ионов Cr(III) протекает при существенно более отрицательных потенциалах, поэтому пик катодного тока в нашей работе далее не обсуждается.

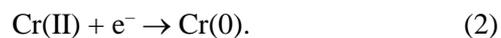
Введение воды несколько сужает область электрохимической стабильности DES (рис. 1), хотя «электрохимическое» окно остается весьма широким (протяженностью более 2,5 В). Логично допустить, что катодные и анодные токи на вольтамперограммах связаны с электрохимической трансформацией молекул воды (выделение водорода и кислорода), протекающей

совместно с превращениями основных компонентов низкотемпературного эвтектического растворителя.

Введение соли Cr(III) в электролит приводит к возникновению на ВАГ волны катодного тока C1 (рис. 2), соответствующей одноэлектронному процессу восстановления [26]:



На катодном скане потенциала после прохождения максимума тока C1 наблюдается возрастание тока, которое может быть связано с достижением потенциалов начала осаждения металлического хрома по реакции:



На образование металлической фазы на поверхности стеклоглеродного электрода

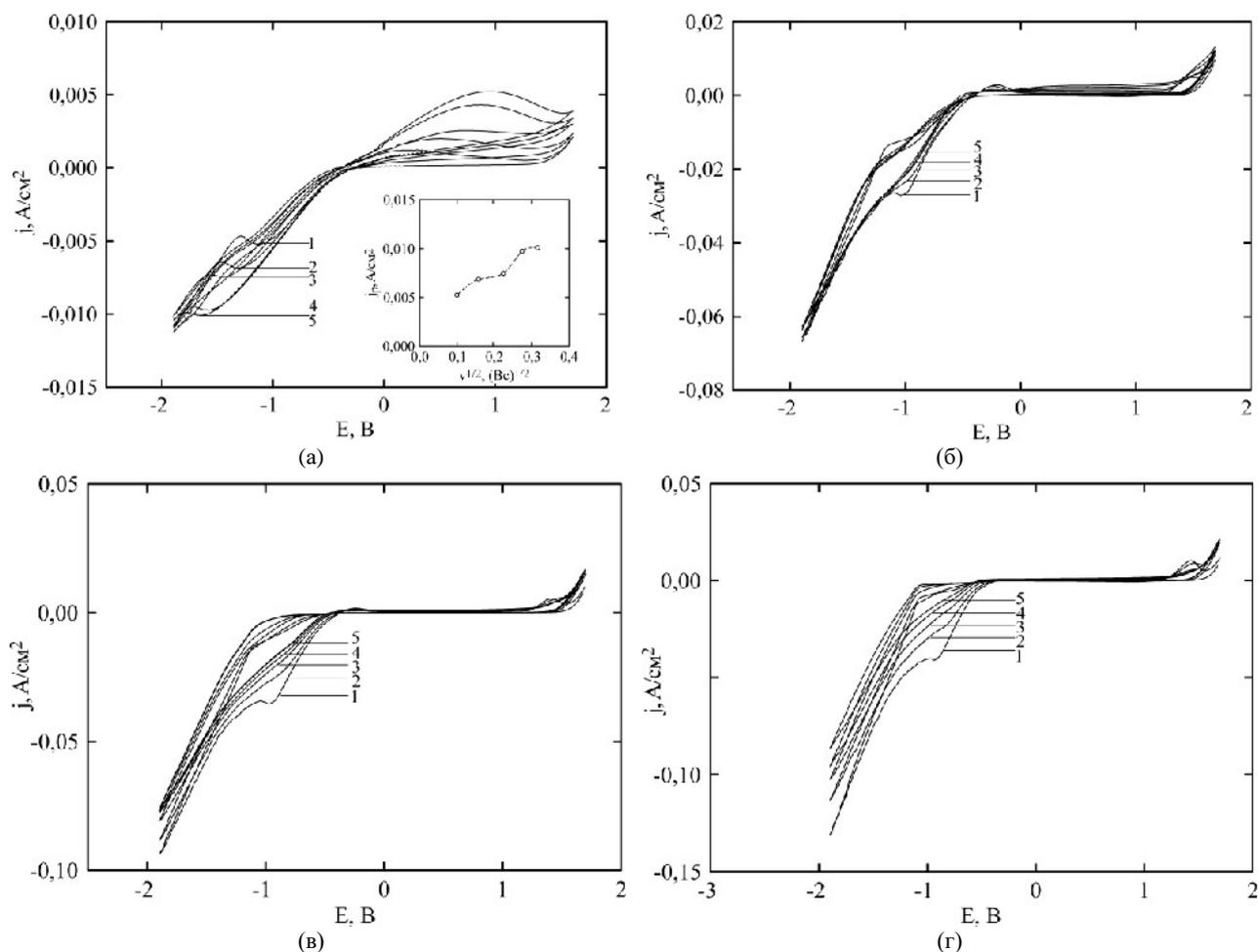


Рис. 3. Вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода в электролите $1\text{ChCl}:2\text{EG}:0,5\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ при различном содержании воды: $x = 3$ (а), $x = 7,5$ (б), $x = 10$ (в), $x = 12,5$ (г). Скорость сканирования потенциала (мВ/с): 10 (1); 25 (2); 50 (3); 75 (4); 100 (5). Температура 40°C . Врезка на рис. 3а показывает зависимость тока пика С1 от квадратного корня из скорости сканирования потенциала.

указывает наличие петли на катодном участке ВАГ после смены направления развертки потенциала на анодное (характерный критерий возникновения новой фазы при электрокристаллизации на чужеродной подложке). Очевидно, что при этом не исключено также протекание реакции выделения водорода на свежесформированных кристаллах хрома, играющих роль соответствующих каталитических центров.

На анодном скане зафиксировано возникновение размытого пика тока А1, который, очевидно, соответствует электрохимическому окислению ионов Cr(II) , накопившихся в приэлектродном слое (процесс, обратный реакции (1)). Потенциалы пиков катодной и анодной волн С1 и А1 отличаются практически на 2 В, что однозначно указывает на необратимый характер процесса разряда ионов Cr(III) [26]. Отметим, что на ВАГ не обнаруживается отдельная волна тока, соответствующая анодному растворению металлического хрома. По-видимому, этот процесс протекает при весьма положительных потенциалах совместно с

анодным разложением компонентов ethaline ($> 1,5$ В).

Увеличение скорости сканирования потенциала в электролите без дополнительно введенной воды приводит к закономерному увеличению высоты волны тока С1 (рис. 3а). Однако зависимость высоты пика С1 от квадратного корня с корости развертки потенциала (v) не изменяется так, как это вытекает из хорошо известного уравнения Делакэ для пика тока необратимого электродного процесса (см. врезку на рис. 3а). Более того, при введении в электролит дополнительной воды наблюдается неожиданный эффект (рис. 3б–г): во-первых, характерный для линейной вольтамперометрии пик практически исчезает (он хорошо заметен на вольтамперограмме только лишь при двух наименьших из использованных скоростях сканирования – 10 и 25 мВ/с); во-вторых, плотность тока при каждом фиксированном значении потенциала снижается при увеличении v , и, соответственно, заметно снижается высота тока анодного окисления Cr(II) на анодном скане.

Таблица 1. Рассчитанная молярная концентрация ионов Cr(III) в электролите 1ChCl:2EG:0,5CrCl₃:xH₂O и измеренная вязкость растворов (η) при температуре 40 °C и различном содержании воды

x	C(Cr(III)), моль/дм ³	η , мПа·с
3	1,60	229,4
5	1,44	86,6
7,5	1,28	31,5
10	1,15	29,7
12,5	1,04	14,4

Таким образом, как общую тенденцию следует отметить снижение катодного тока на ВАГ при увеличении скорости сканирования потенциала. Зависимости такого рода являются нетипичными для линейной вольтамперометрии. Более того, в нашей предыдущей работе [26] для электролита, содержащего растворенные в ethaline хлорид хрома (III) и добавки воды, на том же стеклоуглеродном электроде мы наблюдали совершенно типичные для линейной вольтамперометрии линейные зависимости в координатах j_p vs. $v^{1/2}$ и E_p vs. $\ln v$ (где j_p и E_p – ток и потенциал пика на ВАГ соответственно). Единственным отличием условий получения ВАГ в работе [26] и в данном исследовании является существенное различие концентрации ионов Cr(III) в растворе: в [26] концентрацию варьировали в интервале от 0,05 до 0,20 моль/дм³, тогда как концентрация ионов металла в настоящем исследовании, рассчитанная на основании измеренной плотности растворов, оказалась существенно большей (табл. 1): порядка 1–1,5 моль/дм³.

Мы предполагаем, что в условиях столь высокой концентрации ионов электроактивной формы металла становится невозможным пренебречь миграционной составляющей переноса и учитывать только диффузионную составляющую, как это принято при выводе классических уравнений линейной и циклической вольтамперометрии [46]. Следует отметить, что отклонения от простых известных уравнений «классической» вольтамперометрии в системах на основе DES с относительно высоким содержанием ионов металлов наблюдались ранее [47]. Для количественного описания ВАГ, полученных в системах такого рода, где нельзя пренебречь миграционным переносом и где диффузия в принципе может не подчиняться уравнению Стокса-Эйнштейна [48], необходимо разработать адекватные математические модели. Однако эта задача выходит далеко за рамки настоящего исследования.

Следует указать еще на одну специфическую особенность полученных ВАГ, которая заключается в том, что токи анодных пиков намного меньше токов соответствующих катодных пиков реакции (1), тогда как в «классической» цикли-

ческой вольтамперометрии высоты волн тока на анодном и катодном сканах, как правило, близки и их соотношение определяется соотношением коэффициентов диффузий окисленной и восстановленной форм, которые обычно сильно не отличаются друг от друга. В нашем случае заметная депрессия волны анодного тока окисления Cr(II) на ВАГ может быть связана с эффектом, связанным с малой растворимостью комплексных частиц Cr(II) в DES и образованием слоя малорастворимых соединений Cr(II), частично блокирующих поверхность электрода [49]. Таким образом, это явление можно рассматривать как частный случай солевой пассивации, или «катодной пассивации», хорошо известной для процессов хромирования.

Для удобства анализа влияния добавки воды на кинетику электровосстановления ионов Cr(III) в растворе на основе ethaline на рис. 4 сведены соответствующие ВАГ, полученные при разном содержании H₂O и одинаковой скорости сканирования электродного потенциала. Видно, что при повышении концентрации H₂O в целом имеет место тенденция к возрастанию катодного тока, хотя при достаточно высоком содержании воды ($x = 7,5, 10$ и $12,5$) на начальном участке ВАГ существенного отличия в значениях тока не наблюдается. Такая неоднозначная зависимость, по-видимому, является следствием проявления нескольких противоположно действующих эффектов. С одной стороны, при добавлении воды и сохранении постоянного молярного соотношения компонентов электролита концентрация разряжающихся ионов хрома (III) падает (табл. 1), что должно приводить к уменьшению тока на ВАГ. Кроме того, изменения в составе комплексных ионов хрома (постепенное замещение хлорид-ионов во внутренней сфере на молекулы воды [50–52]) также должны вести к торможению переноса заряда в системе Cr(III)/Cr(II) [26]. С другой стороны, введение воды способствует снижению вязкости DES (табл. 1), а значит, и увеличению скорости диффузионного массопереноса в электролите, что ведет к закономерному возрастанию диффузионной компоненты тока на ВАГ.

Обсуждая вольтамперные кривые, приведенные на рис. 4, следует иметь в виду то обстоя-

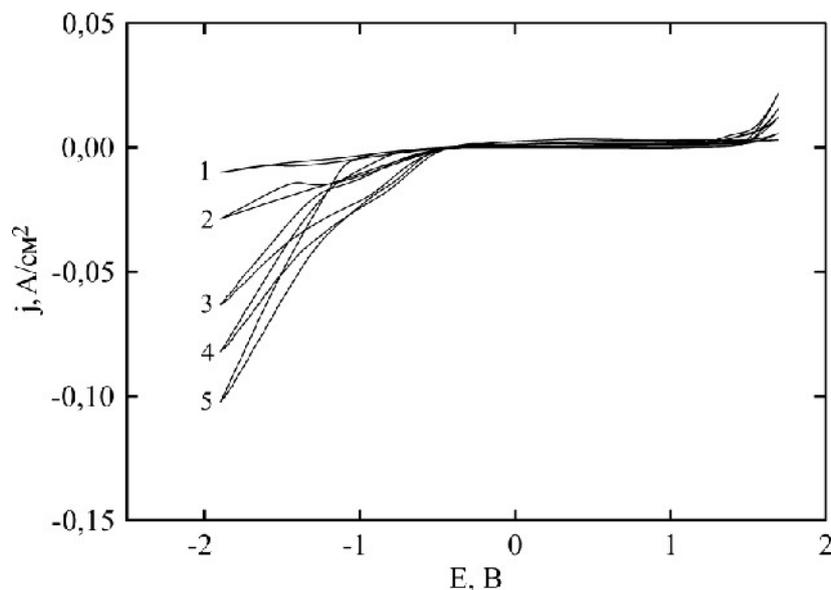


Рис. 4. Вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода в электролите $1\text{ChCl}:2\text{EG}:0,5\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ при различном содержании воды: $x = 3$ (1); $x = 5$ (2); $x = 7,5$ (3); $x = 10$ (4); $x = 12,5$ (5). Скорость сканирования потенциала 50 мВ/с. Температура 40 °С.

Таблица 2. Напряжения разомкнутой цепи, составленной из водного насыщенного хлорсеребряного электрода и серебряного электрода, помещенного в ethaline с разным содержанием воды. Температура 40 °С

x	НРЦ, В
0	-275
3	-180
5	-145
7,5	-121
10	-106
12,5	-112

ятельство, что для каждой кривой потенциалы измерены относительно серебряного квазиэлектрода сравнения, погруженного в электролит с различным содержанием воды (таким же, как и в растворе, где находился рабочий электрод). Это делалось с целью предотвратить возникновение дополнительной неконтролируемой составляющей межфазного потенциала на границе контакта «рабочий электролит–электролит электрода сравнения». Таким образом, потенциалы на ВАГ (рис. 4) измерены, в принципе, относительно отличающихся электродов сравнения. Для того чтобы оценить, насколько серьезными могут быть эти отличия, были измерены напряжения разомкнутой цепи (НРЦ), составленной из серебряного электрода сравнения, погруженного в электролит на основе ethaline с различным содержанием воды, и насыщенного хлорсеребряного электрода, помещенного в водный электролит (табл. 2). Потенциалы Ag электрода в растворе на основе ethaline при любом содержании в них добавленной воды оказались более отрицательными, нежели у водного насыщенного хлорсеребряного электрода. Как видно, изменение НРЦ при добавлении наибольшего из использованного в работе количества воды ($x = 12,5$) не превышает

200 мВ. В масштабе потенциалов кривых на рис. 4 такими относительно небольшими изменениями в первом приближении можно пренебречь.

Выход по току реакции осаждения хрома, состав покрытий и морфология поверхности

Выход по току парциальной реакции осаждения хрома при осаждении покрытий возрастает при снижении температуры электролита и при повышении катодной плотности тока (рис. 5а,б). Такая тенденция характерна не только для процессов электроосаждения хрома из электролитов различных составов на основе солей Cr(III), растворенных в DES [53], но и для водных электролитов хромирования как на основе Cr(III), так и Cr(VI) [4]. Увеличение концентрации воды в электролите приводит к снижению выхода по току реакции осаждения хрома при прочих равных условиях (рис. 5в), что, по всей видимости, является следствием возрастания скорости конкурирующей реакции выделения водорода на катоде. Особенно заметным снижением выхода по току при добавлении воды становится при $x \geq 7,5$.

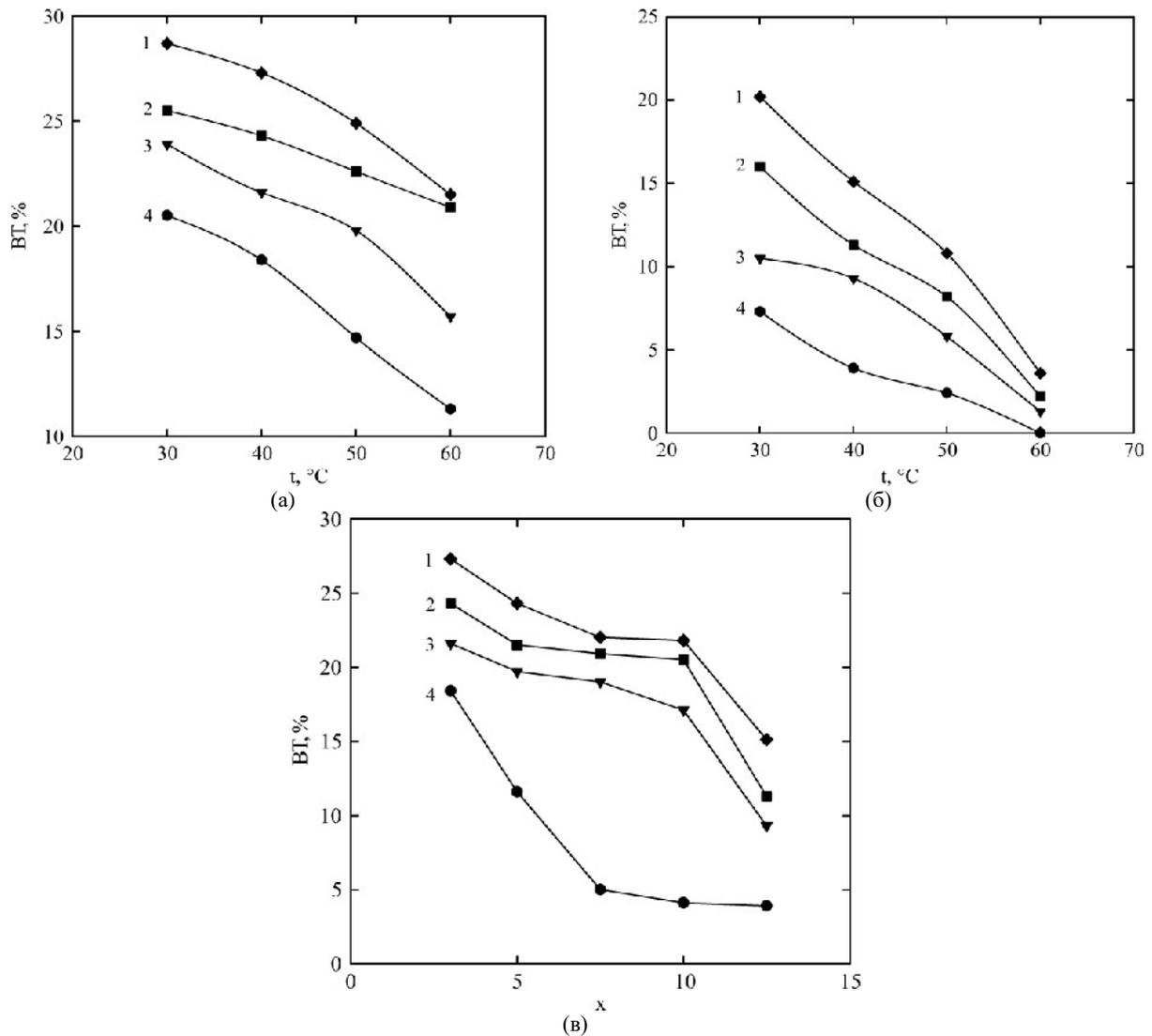


Рис. 5. Зависимость выхода по току реакции осаждения хрома из электролита на основе DES от температуры при $x = 3$ (а) и $x = 12,5$ (б) и от содержания воды в электролите при температуре $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в). Катодная плотность тока ($\text{A}/\text{дм}^2$): 20 (1); 15 (2); 10 (3); 5 (4).

Следует отметить, что выход по току электроосаждения хрома в ряде случаев достигает 25–28%, что существенно выше величины, характерной для промышленных хромовокислых электролитов (13–15%). Это является важным преимуществом экологически приемлемых электролитов хромирования на основе трехвалентных соединений хрома.

Принимая во внимание то обстоятельство, что повышение температуры приводит к снижению вязкости и повышению электропроводности рассматриваемых ионных жидкостей [21, 22], хотя и сопровождается снижением выхода по току, в последующих экспериментах осаждение проводили при температуре $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этом применяли наибольшую из использованных плотность тока ($20\text{ A}/\text{дм}^2$), обеспечивающую высокий выход по току при сохранении удовлетворительного качества образующихся гальваноосадков.

Хорошо известно, что из электролитов хромирования на основе солей трехвалентного хрома на катоде образуются покрытия, состоящие не из «чистого» хрома, а из сплавов и(или) композитов, содержащих достаточно большое количество металлоидов (прежде всего углерода) [4, 14, 30–34]. Результаты рентгено-спектрального электронно-зондового микроанализа показывают, что покрытия, полученные из хромовокислого электролита, являются практически «чистым» хромом, а покрытия, осажденные из электролита на основе DES, включают три элемента: хром, углерод и кислород (табл. 3).

При повышении количества добавленной в электролит воды содержание углерода и кислорода в покрытии возрастает, что может быть связано с образованием на поверхности электрода оксидно-гидроксидных соединений хрома и их включением в состав растущего

Таблица 3. Химический состав покрытий, осажденных из электролита $1\text{CrCl}_3:2\text{EG}:0,5\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ при плотности тока 20 А/дм^2 , температуре $40\text{ }^\circ\text{C}$ и различном содержании воды, по данным рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (EDX)

x	Содержание химического элемента, мас. %		
	Cr	C	O
3	84,56	3,61	11,83
5	82,16	4,15	13,69
7.5	81,85	4,27	13,88
10	80,71	4,84	14,45
12.5	76,38	6,55	17,07

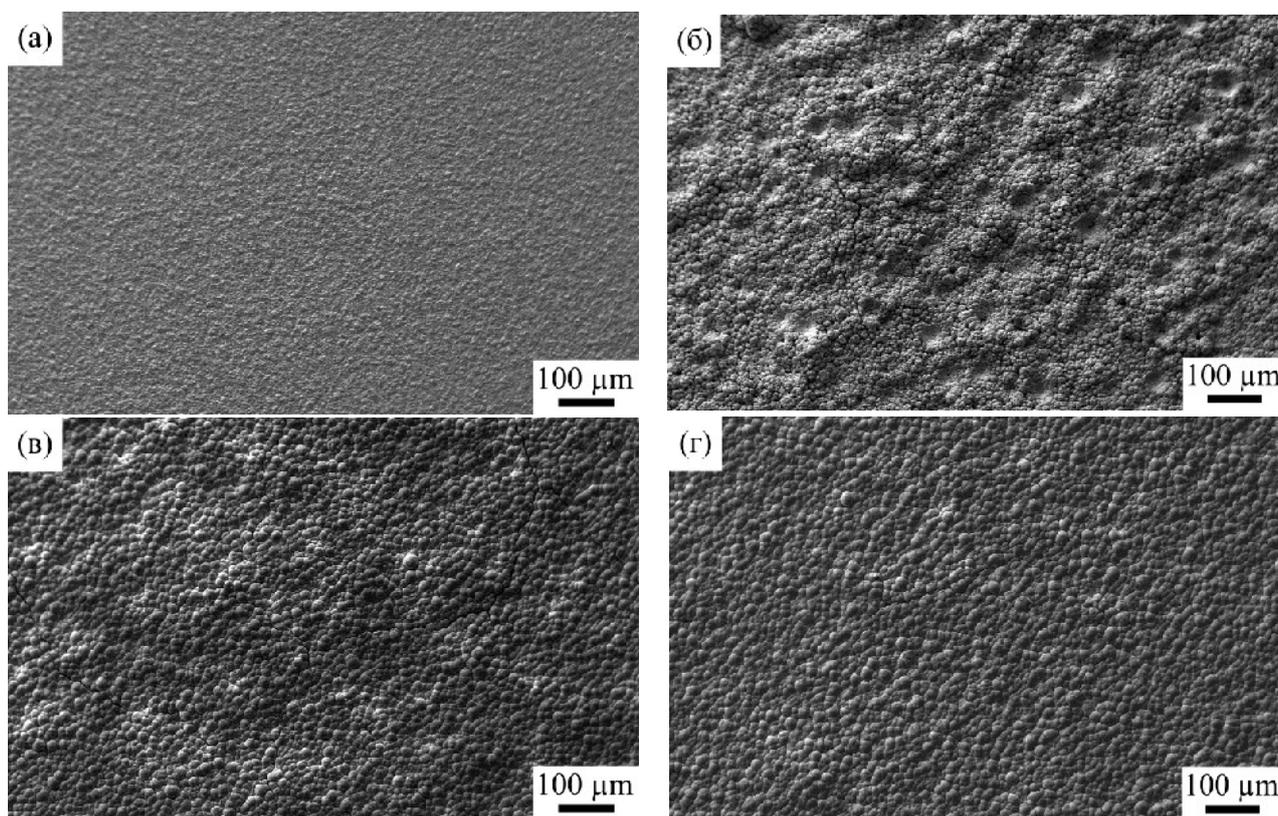


Рис. 6. Микрофотографии поверхности покрытий, осажденных из хромовокислого электролита (а) и электролита $1\text{CrCl}_3:2\text{EG}:0,5\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ при различном содержании воды: $x = 3$ (б), $x = 10$ (в), $x = 12,5$ (г) при температуре $40\text{ }^\circ\text{C}$ и плотности тока 20 А/дм^2 .

осадка, сопровождающимся частичной окклюзией молекул органического компонента электролита. Внедрение углерода в осадок также может быть результатом непосредственного химического или электрохимического восстановления органических молекул на поверхности электрода [31, 34, 54].

Микрофотографии покрытий, полученные методом СЭМ, показывают, что поверхность хромового осадка из хромовокислого электролита достаточно однородна и построена из большого числа асимметричных полиэдров (рис. 6а). Для морфологии поверхности покрытия, осажденного из Cr(III) -электролита на основе DES без добавки воды, характерна более неоднородная структура, состоящая преимущественно из сфероидов разного размера (рис. 6б). Кроме того, на поверхности обнаруживаются единичные трещины и углубления (каверны).

Введение дополнительной воды в электролит на основе ethaline приводит к существенному выравниванию микропрофиля поверхности: практически исчезают каверны и микротрещины, а поверхность построена из достаточно симметричных срастающихся сфероидов со средним размером порядка 10 мкм (рис. 6в,г). Отметим, что образование сфероидного типа морфологии поверхности характерно в условиях сильного ингибирования электрокристаллизации, в пользу чего также свидетельствует формирование рентгеноаморфной микроструктуры покрытия (рис. 7). Варьирование концентрацией воды в электролите на основе DES ($x = 3\div 12,5$) качественно не отображается на типе микроструктуры получаемого покрытия: она во всех случаях остается рентгеноаморфной.

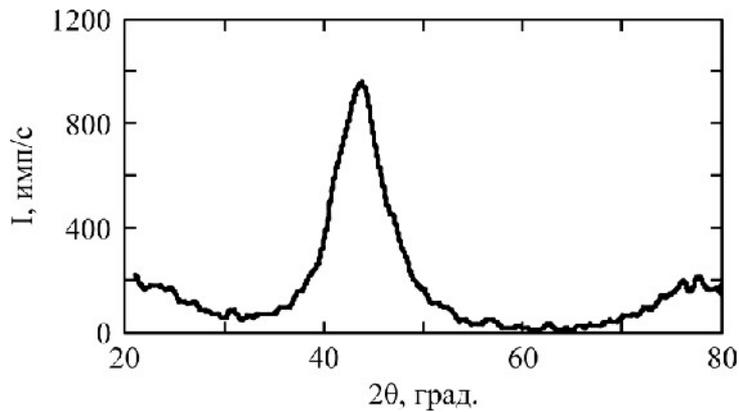


Рис. 7. Типичная рентгеновская дифрактограмма покрытия, осажденного из электролита $1\text{ChCl}:2\text{EG}:0,5\text{CrCl}_3:3\text{H}_2\text{O}$ при температуре $40\text{ }^\circ\text{C}$ и плотности тока $20\text{ A}/\text{дм}^2$. (Размытый пик при $2\theta \approx 43\text{--}44^\circ$ отвечает отражению от кристаллографической плоскости хрома (110)).

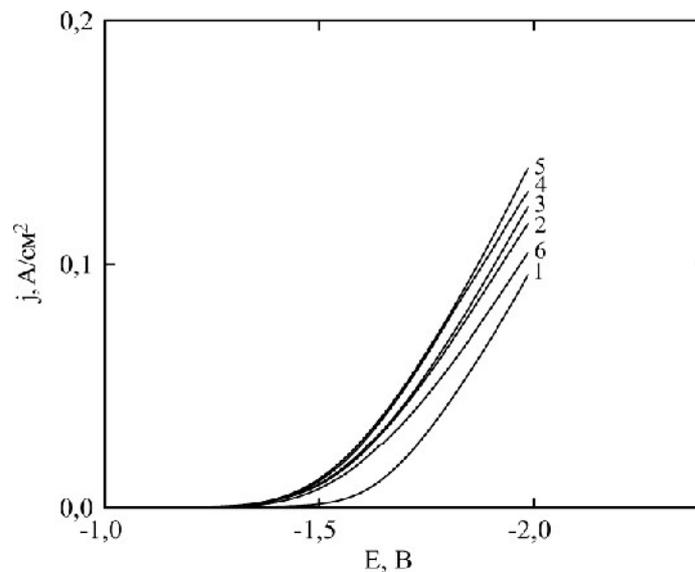


Рис. 8. Поляризационные кривые выделения водорода на хромовых покрытиях, осажденных из хромовокислого электролита (1) и из электролита $1\text{ChCl}:2\text{EG}:0,5\text{CrCl}_3:x\text{H}_2\text{O}$ (2–6), в растворе 1 M NaOH при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$. Содержание воды в электролите: $x = 3$ (2); $x = 5$ (3); $x = 7,5$ (4); $x = 10$ (5); $x = 12,5$ (6).

Таблица 4. Кинетические параметры реакции выделения водорода на электроосажденных покрытиях

Состав электролита	Кинетические параметры			
	a , В	$j_0 \times 10^8$, $\text{A}/\text{см}^2$	b , В	α
Хромовокислый электролит	-1,345	2,28	-0,176	0,34
$1\text{ChCl}:2\text{EG}:0,5\text{CrCl}_3:3\text{H}_2\text{O}$	-1,120	5,34	-0,154	0,38
$1\text{ChCl}:2\text{EG}:0,5\text{CrCl}_3:5\text{H}_2\text{O}$	-1,055	6,65	-0,147	0,40
$1\text{ChCl}:2\text{EG}:0,5\text{CrCl}_3:7,5\text{H}_2\text{O}$	-1,023	9,84	-0,146	0,41
$1\text{ChCl}:2\text{EG}:0,5\text{CrCl}_3:10\text{H}_2\text{O}$	-0,972	11,41	-0,140	0,42
$1\text{ChCl}:2\text{EG}:0,5\text{CrCl}_3:12,5\text{H}_2\text{O}$	-1,218	4,15	-0,165	0,36

Электрокаталитическая активность покрытий в реакции выделения водорода

Поскольку, как показано выше, покрытия, получаемые из исследованного в данной работе электролита на основе DES, содержат заметное количество углерода, представляло интерес оценить их электрокаталитическую активность по отношению к реакции выделения водорода в щелочной водной среде (1 M NaOH). Полученные поляризационные кривые (рис. 8) свидетельствуют о снижении перенапряжения выделения водорода на изучаемых гальвано-

покрытиях в сравнении с осадками из хромовокислого электролита, то есть о наличии электрокаталитического эффекта.

Поляризационные кривые были обработаны в координатах уравнения Тафеля. Соответствующие тафелевские константы (a и b) совместно с вычисленными плотностями тока обмена (j_0) и коэффициентами переноса (α) сведены в табл. 4.

Из полученных данных следует, что вычисленные коэффициенты переноса реакции выделения водорода на хромосодержащих гальванопокрытиях принимают значения в интервале от

0,34 до 0,42, а соответствующие тафелевские наклоны (коэффициенты b) приближаются к теоретически предсказываемому значению $-0,118$ В, характерному для механизма с замедленной стадией разряда [55]. Такой механизм характерен для электровыделения водорода на многих переходных металлах в водных щелочных растворах [56].

Плотность тока обмена реакции выделения водорода на покрытиях, осажденных из электролита на основе ethaline, во всех случаях превышает соответствующее значение для осадка «чистого» хрома, полученного из хромовокислого электролита. При этом общей тенденцией является увеличение плотности тока обмена при возрастании содержания воды в электролите хромирования. Такой эффект может быть связан с возрастанием содержания углерода в покрытии (табл. 3), что приводит к изменению электронной структуры металла и усилению электрокаталитической активности [35, 57].

Однако отмеченная зависимость плотности тока обмена от содержания воды в электролите не является монотонной: при наибольшем из использованных содержаний воды в электролите хромирования ($x = 12,5$) величина j_0 несколько снижается (табл. 4), хотя и остается выше, чем наблюдаемая для «чистого» хрома. Такое снижение мы связываем с включением большого количества гидроксидных соединений хрома в состав покрытия (табл. 3), что, по всей видимости, неблагоприятно для электрокатализа процесса выделения водорода.

Таким образом, наивысшая электрокаталитическая активность наблюдается при определенном содержании воды в электролите хромирования на основе ethaline, что связано с формированием покрытия определенного химического состава и специфической поверхностной морфологией.

ВЫВОДЫ

В данной работе впервые систематически исследованы закономерности электроосаждения покрытий из электролита на основе низкотемпературного эвтектического растворителя (жидкой смеси этиленгликоля и хлорида холина), содержащего хлорид хрома (III) и добавки воды. Установлено, что необратимые волны разряда ионов Cr(III) на стеклоуглеродном электроде в электролитах исследуемого состава не описываются «классическими» уравнениями линейной и циклической вольтамперометрии, что обусловлено как наличием миграционной составляющей тока, так и проявлением катодной пассивации электрода.

Выход по току реакции осаждения хрома снижается при повышении температуры, уменьшении катодной плотности тока и добавлении воды в электролит. В ряде случаев значения выхода по току существенно превышают величины, характерные для промышленных хромовокислых электролитов хромирования. Эта особенность является важным достоинством экологически приемлемых электролитов на основе солей Cr(III), растворенных в эвтектических ионных жидкостях.

Показано, что при осаждении из исследованных электролитов на катоде формируются рентгеноаморфные осадки, состоящие не из «чистого» хрома, а включающие в свой состав значительное количество углерода и кислорода. Сопоставление этих результатов с литературными данными показывает, что такая тенденция присуща для подавляющего большинства электролитов на основе соединений трехвалентного хрома, включая и водные системы. В частности, включение заметного количества углерода в состав осадков является следствием взаимодействия свежесожденного хрома с органическими компонентами электролита и очень высокой электрокаталитической активности ювенильной поверхности хрома.

Покрытия, осажденные из электролитов на основе соли Cr(III), растворенной в эвтектической ионной жидкости, проявляют повышенную электрокаталитическую активность в реакции катодного выделения водорода в 1 М NaOH в сравнении с «чистым» хромовым гальваноосадком. Такой эффект связан, по-видимому, с включением углерода в состав осадка и соответствующим изменением электронной структуры металла. Изменение содержания воды в электролите хромирования за счет соответствующего изменения химического состава и поверхностной морфологии покрытий позволяет управлять электрокаталитической активностью полученных осадков.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность д.т.н. С.А. Корнию (Физико-механический институт им. Г.В. Карпенко НАН Украины, г. Львов) за исследование методами сканирующей электронной микроскопии и рентгено-спектрального электронно-зондового микроанализа, а также к.ф.-м.н. О.С. Баскевичу (Украинский государственный университет науки и технологий, г. Днепр) за помощь в проведении исследования методом рентгеновской дифракции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа получила финансовую поддержку Министерства образования и науки Украины (проект 0124U000563).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- Yang, J., Ji, P., Zhang, J., Xu W., et al., Effect of current density on the texture, residual stress, microhardness and corrosion resistance of electrodeposited chromium coating, *Surf. Coat. Technol.*, 2023, vol. 471, art. ID 129868.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129868>
- Liang, A., Li, Y., Liang, H., Ni, L., et al., A favorable chromium coating electrodeposited from Cr(III) electrolyte reveals anti-wear performance similar to conventional hard chromium, *Mater. Lett.*, 2017, vol. 189, p. 221.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.12.022>
- Büker, L., Dickbreder, R., Böttcher, R., Sadowski, S., et al., Investigation of the reaction kinetics of chromium(III) ions with carboxylic acids in aqueous solutions and the associated effects on chromium deposition, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167, art. ID 162509.
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/abd1f4>
- Protsenko, V.S. and Danilov, F.I., Chromium electroplating from trivalent chromium baths as an environmentally friendly alternative to hazardous hexavalent chromium baths: comparative study on advantages and disadvantages, *Clean Technol. Environ. Policy*, 2014, vol. 16, p. 1201.
<https://doi.org/10.1007/s10098-014-0711-1>
- Danilov, F.I. and Protsenko, V.S., Chromium electrodeposition using electrolytes based on trivalent chromium compounds: a review, *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2020, no. 2, p. 4.
<https://doi.org/10.32434/0321-4095-2020-129-2-4-29>
- Kwon, S.C., Kim, M., Park, S.U., Kim, D.Y., et al., Characterization of intermediate Cr-C layer fabricated by electrodeposition in hexavalent and trivalent chromium baths, *Surf. Coat. Technol.*, 2004, vol. 183, p. 151.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.09.069>
- Protsenko, V.S., Gordiienko, V.O., Danilov, F.I., Kwon, S.C., et al., Unusually high current efficiency of nanocrystalline Cr electrodeposition process from trivalent chromium bath, *Surf. Eng.*, 2011, vol. 27, p. 690.
<https://doi.org/10.1179/1743294410Y.0000000019>
- Xu, L., Pi, L., Dou, Y., Cui, Y., et al., Electroplating of thick hard chromium coating from a trivalent chromium bath containing a ternary complexing agent: a methodological and mechanistic study, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2020, vol. 8, p. 15540.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04529>
- Protsenko, V.S., Gordiienko, V.O., Danilov, F.I. and Kwon, S.C., Thick chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: an investigation into current efficiency, electrodeposition rate and surface morphology, *Met. Finish.*, 2011, vol. 109, nos. 4–5, p. 33.
[https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(11\)80066-8](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(11)80066-8)
- Protsenko, V.S., Kityk, A.A. and Danilov, F.I., Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from methanesulfonate solutions of Cr(III) salts, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 384.
<https://doi.org/10.3103/S106837551405007X>
- Sharifi, Z., Behjati, S., Wijenberg, J.H.O.J., de Vooy, A.C.A., et al., Mechanism of Cr(III)-based oxide-hydroxide film electrodeposition in an acidic solution, *Electrochim. Acta*, 2025, vol. 512, art. ID 145451.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.145451>
- Danilov, F.I., Protsenko, V.S. and Butyrina, T.E., Chromium electrodeposition kinetics in solutions of Cr(III) complex ions, *Russ. J. Electrochem.*, 2001, vol. 37, p. 704.
<https://doi.org/10.1023/A:1016764600973>
- Danilov, F.I. and Protsenko, V.S., Kinetics and mechanism of chromium electroplating from Cr(III) baths, *Prot. Met.*, 2001, vol. 37, p. 223.
<https://doi.org/10.1023/A:1010490126064>
- Danilov, F.I., Protsenko, V.S. and Gordiienko, V.O., Electrode processes occurring during the electrodeposition of chromium-carbon coatings from solutions of Cr(III) salts with carbamide and formic acid additions, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 475.
<https://doi.org/10.1134/S1023193513050054>
- Katori, H., Kitada, A., Fukami, K. and Murase K., Initial electrodeposition behavior of chromium from hydrate-melt based trivalent chromium baths, *J. Electrochem. Soc.*, 2023, vol. 170, art. ID 062504.
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/acd9f0>
- Kus, E., Hacıismailoglu, M. and Alper, M., Binary potential loop electrodeposition and corrosion resistance of Cr coatings, *J. Appl. Electrochem.*, 2024, vol. 54, p. 2871.
<https://doi.org/10.1007/s10800-024-02135-7>
- Survilienė, S., Nivinskienė, O., Češunienė, A. and Selskis A., Effect of Cr(III) solution chemistry on electro-deposition of chromium, *J. Appl. Electrochem.*, 2006, vol. 36, p. 649.
<https://doi.org/10.1007/s10800-005-9105-8>
- Smith, E.L., Abbott, A.P. and Ryder, K.S., Deep eutectic solvents (DESs) and their applications, *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, p. 11060.
<https://doi.org/10.1021/cr300162p>

19. Hansen, B.B., Spittle, S., Chen, B., Poe, D., et al., Deep eutectic solvents: a review of fundamentals and applications, *Chem. Rev.*, 2021, vol. 121, p. 1232.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00385>
20. Alfurayj, I., Fraenza, C.C., Zhang, Y., Pandian, R., et al., Solvation dynamics of wet ethaline: water is the magic component, *J. Phys. Chem. B*, 2021, vol. 125, p. 8888.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.1c04629>
21. Bobrova, L.S., Danilov, F.I. and Protsenko, V.S., Effects of temperature and water content on physicochemical properties of ionic liquids containing $\text{CrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and choline chloride, *J. Mol. Liq.*, 2016, vol. 223, p. 48.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.08.027>
22. Protsenko, V.S., Bobrova, L.S. and Danilov, F.I., Physicochemical properties of ionic liquid mixtures containing choline chloride, chromium (III) chloride and water: effects of temperature and water content, *Ionics*, 2017, vol. 23, p. 637.
<https://doi.org/10.1007/s11581-016-1826-7>
23. Protsenko, V., Bobrova, L. and Danilov, F., Trivalent chromium electrodeposition using a deep eutectic solvent, *Anti-Corros. Methods Mater.*, 2018, vol. 65, p. 499.
<https://doi.org/10.1108/ACMM-05-2018-1946>
24. Abbott, A.P., Deep eutectic solvents and their application in electrochemistry. *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.*, 2022, vol. 36, art. ID 100649.
<https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2022.100649>
25. Mejia-Caballero, I., Aldana-Gonzalez, J., Manh, T.L., Romero-Romo, M., et al., Mechanism and kinetics of chromium electrochemical nucleation and growth from a choline chloride/ethylene glycol deep eutectic solvent, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165, p. D393.
<https://doi.org/10.1149/2.0851809jes>
26. Protsenko, V.S., Bobrova, L.S., Kityk, A.A. and Danilov, F.I., Kinetics of Cr(III) ions discharge in solutions based on a deep eutectic solvent (ethaline): effect of water addition, *J. Electroanal. Chem.*, 2020, vol. 864, art. ID 114086.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114086>
27. Qian, H., Li, Q., Sun, J., Xiaikoua, S., et al., Characterization and analysis of chromium coating electrodeposited on brass in ChCl -EG deep eutectic solvent, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2020, vol. 15, p. 8960.
<https://doi.org/10.20964/2020.09.03>
28. El-Hallag, I.S., Moharram, Y.I., Darweesh, M.A. and Tartour, A.R., Factors affecting nucleation and growth of chromium electrodeposited from Cr^{3+} electrolytes based on deep eutectic solvents, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 2020, vol. 11, p. 291.
<https://doi.org/10.33961/jecst.2020.00731>
29. Qian, H., Sun, J., Li, Q., Sun, H., et al., Electrochemical mechanism of trivalent chromium reduction in ChCl -EG deep eutectic solvents containing trivalent chromium, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167, art. ID 102511.
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab9c8b>
30. Edigaryan, A.A., Safonov, V.A., Lubnin, E.N., Vykhodtseva, L.N., et al., Properties and preparation of amorphous chromium carbide electroplates, *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, p. 2775.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00163-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00163-9)
31. Safonova, O.V., Vykhodtseva, L.N., Polyakov, N.A., Swarbrick, J.C., et al., Chemical composition and structural transformations of amorphous chromium coatings electrodeposited from Cr(III) electrolytes, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 56, p. 145.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.108>
32. Safonov, V.A., Vykhodtseva, L.N., Polukarov, Y.M., Safonova, O.V., et al., Valence-to-core X-ray emission spectroscopy identification of carbide compounds in nanocrystalline Cr coatings deposited from Cr(III) electrolytes containing organic substances, *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, p. 23192.
<https://doi.org/10.1021/jp064569j>
33. Eeckhout, S.G., Safonova, O.V., Smolentsev, G., Biasioli, M., et al., Cr local environment by valence-to-core X-ray emission spectroscopy, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2009, vol. 24, p. 215.
<https://doi.org/10.1039/b808345m>
34. Safonov, V.A., Habazaki, H., Glatzel, P., Fishgoit, L.A., et al., Application of valence-to-core X-ray emission spectroscopy for identification and estimation of amount of carbon covalently bonded to chromium in amorphous Cr-C coatings prepared by magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, vol. 427, p. 566.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.219>
35. Schmuecker, S.M., Clouser, D., Kraus, T.J. and Leonard, B.M., Synthesis of metastable chromium carbide nanomaterials and their electrocatalytic activity for the hydrogen evolution reaction, *Dalton Trans.*, 2017, vol. 46, p. 13524.
<https://doi.org/10.1039/c7dt01404j>
36. Tomás-García, A.L., Jensen, J.O., Bjerrum, N.J. and Li, Q., Hydrogen evolution activity and electrochemical stability of selected transition metal carbides in concentrated phosphoric acid, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 137, p. 639.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.087>
37. Tsirlina, G.A. and Petrii, O.A., Role of carbon deficiency and anodic activation in the electrochemistry of carbide materials, *Electrochim. Acta*, 1987, vol. 32, p. 637.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)87055-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)87055-X)
38. Tsirlina, G.A., Petrii, O.A., Hydrogen evolution on smooth stoichiometric tungsten and chromium carbides, *Electrochim. Acta*, 1987, vol. 32, p. 649.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)87056-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)87056-1)
39. Squadrito, G., Maggio, G. and Nicita, A., The green hydrogen revolution, *Renewable Energy*, 2023, vol. 216, art. ID 119041.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.119041>

40. Shih, A.J., Monteiro, M.C.O., Dattila, F., Pavesi, D., et al., Water electrolysis, *Nat. Rev. Methods Primers*, 2022, vol. 2, art. ID. 84.
<https://doi.org/10.1038/s43586-022-00164-0>
41. Xiang, C., Papadantonakis, K.M. and Lewis, N.S., Principles and implementations of electrolysis systems for water splitting, *Mater. Horiz.*, 2016, vol. 3, p. 169.
<https://doi.org/10.1039/c6mh00016a>
42. Kityk, A., Pavlik, V. and Hnatko, M., Exploring deep eutectic solvents for the electrochemical and chemical synthesis of photo- and electrocatalysts for hydrogen evolution, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2023, vol. 48, p. 39823.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.158>
43. Al-Farsi, R. and Hayyan, M., Deep eutectic solvents: green multi-task agents for sustainable super green hydrogen technologies, *J. Energy Chem.*, 2024, vol. 92, p. 357.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.12.021>
44. Protsenko, V.S., Bobrova, L.S. and Danilov, F.I., Effects of water and sodium dodecyl sulfate additives on Cr(III) ions electroreduction in a deep eutectic solvent, *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2021, no. 2, p. 110.
<https://doi.org/10.32434/0321-4095-2021-135-2-110-116>
45. Haerens, K., Matthijs, E., Binnemans, K. and Van der Bruggen, B., Electrochemical decomposition of choline chloride based ionic liquid analogues, *Green Chem.*, 2009, vol. 11, p. 1357.
<https://doi.org/10.1039/b906318h>
46. Compton, R.G. and Banks, C.E., *Understanding voltammetry*. World Scientific Publishing, 2018. 456 p.
47. Kityk, A.A., Shaiderov, D.A., Vasil'eva, E.A., Protsenko, V.S., et al., Choline chloride based ionic liquids containing nickel chloride: Physicochemical properties and kinetics of Ni(II) electroreduction, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 245, p. 133.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.144>
48. Taylor, A.W., Licence, P. and Abbott, A.P., Non-classical diffusion in ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, vol. 13, p. 10147.
<https://doi.org/10.1039/c1cp20373h>
49. Abbott, A.P., Capper, G., Davies, D.L. and Rasheed, R.K., Ionic liquid analogues formed from hydrated metal salts, *Chem. Eur. J.*, 2004, vol. 10, p. 3769.
<https://doi.org/10.1002/chem.200400127>
50. McCalman, D.C., Sun, L., Zhang, Y., Brennecke, J.F., et al., Speciation, conductivities, diffusivities, and electrochemical reduction as a function of water content in mixtures of hydrated chromium chloride/choline chloride, *J. Phys. Chem. B*, 2015, vol. 119, p. 6018.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01986>
51. Verdonck, T., Verpoort, P., De Strycker, J., De Cleene, A., et al., Combining MCR-ALS and EXAFS as tools for speciation of highly chlorinated chromium(III) in mixtures of deep eutectic solvents and water, *Dalton Trans.*, 2019, vol. 48, p. 2318.
<https://doi.org/10.1039/c8dt04292f>
52. Zhang, X.-J., Li, L.-F., Li, Y., Li, J., et al., The coordination complexes of Cr(III) in [1ChCl:2EG]/CrCl₃·6H₂O-ILs, *Spectrosc. Spectral Anal.*, 2018, vol. 38, p. 1225.
[https://doi.org/10.3964/j.issn.1000-0593\(2018\)04-1225-06](https://doi.org/10.3964/j.issn.1000-0593(2018)04-1225-06)
53. Protsenko, V.S., Bobrova, L.S., Baskevich, A.S., Korniy, S.A., et al., Electrodeposition of chromium coatings from a choline chloride based ionic liquid with the addition of water, *J. Chem. Technol. Metall.*, 2018, vol. 53, p. 906.
54. Protsenko, V.S., Gordiienko, V.O., Danilov, F.I., Unusual "chemical" mechanism of carbon co-deposition in Cr-C alloy electrodeposition process from trivalent chromium bath, *Electrochem. Commun.*, 2012, vol. 17, p. 85.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.02.013>
55. Фрумкин, А.Н., *Перенапряжение водорода*, Избранные труды, М.: Наука, 1988. 240 с.
56. Lasia, A., Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, p. 19484.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.183>
57. Protsenko, V.S., Bobrova, L.S., Korniy, S.A. and Danilov, F.I., Electrochemical synthesis and characterization of electrocatalytic materials for hydrogen production using Cr(III) baths based on a deep eutectic solvent, *Mater. Lett.*, 2022, vol. 313, art. ID 131800.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131800>

Summary

The specific features of electrodeposition of coatings from a room-temperature ionic liquid based on a eutectic mixture of choline chloride and ethylene glycol, in which a trivalent chromium salt is dissolved, were considered. The influence of the water content in the electrolyte on the kinetics of electrode processes and the electrodeposition of electrodeposits was shown. It has been established that the introduction of additional water leads to an increase in the current density of the irreversible discharge of Cr(III) ions on a glassy carbon electrode due to a significant decrease in the viscosity of the solution. Coatings deposited from an electrolyte based on a room-temperature ionic liquid demonstrate an increased electrocatalytic activity in the reaction of hydrogen evolution in an alkaline medium. A change in the water content in the chromium plating electrolyte is a factor that allows controlling the electrocatalytic activity of electrodeposits via a controlled change in their chemical composition and surface morphology features.

Keywords: electrodeposition, chromium, deep eutectic solvent, kinetics, current efficiency, electrocatalysis, hydrogen evolution reaction